

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-080193

(43)Date of publication of application : 04.04.1991

(51)Int.Cl.

C30B 29/06

C30B 15/00

H01L 21/322

(21)Application number : 01-216569

(71)Applicant : SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD

(22)Date of filing : 23.08.1989

(72)Inventor : YOKOTA SHUJI
YAMAGISHI HIROTOSHI

(54) SILICON SEMICONDUCTOR SINGLE CRYSTAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To inhibit the occurrence of oxygen induced stacking faults by specifying the concn. of Cu, Fe, Ni and Cr in a silicon single crystal.

CONSTITUTION: The number of oxygen induced stacking faults caused on a k-type specular substrate having (100) crystal orientation of the principal face is reduced to 100 per 1cm² by using a silicon semiconductor single crystal contg. ≤ 0.4 ppta, in total, of Cu, Fe, Ni and Cr as impurities at ≤ 0.1 ppta concn. each.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-80193

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)4月4日

C 30 B 29/06
15/00
H 01 L 21/322

Z
Y 7158-4G
8618-4G
7738-5F

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 シリコン半導体単結晶

⑯ 特 願 平1-216569

⑰ 出 願 平1(1989)8月23日

⑱ 発 明 者 横 田 修 二 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半導体株式会社半
導体研究所内

⑲ 発 明 者 山 岸 浩 利 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半導体株式会社半
導体研究所内

⑳ 出 願 人 信越半導体株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 石原 詔二

明 細 書

1. 発明の名称 シリコン半導体単結晶

2. 特許請求の範囲

(1)シリコン単結晶中の不純物濃度がCu, Fe, Ni並びにCrについていずれもそれぞれ0.1 ppta以下であり、且つ総量が0.4 ppta以下であることを特徴とする酸化誘起積層欠陥の発生を抑制したシリコン半導体単結晶。

(2)シリコン単結晶中の不純物濃度がCu, Fe, Ni, Cr, Ti及びMnについていずれもそれぞれ0.1 ppta以下であり、且つ総量が0.6 ppta以下であることを特徴とする酸化誘起積層欠陥の発生を抑制したシリコン半導体単結晶。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、例えば半導体集積回路素子用の引上シリコン半導体単結晶基板の主面における熱酸化によって発生する基板表面上の積層欠陥密度を実質的にゼロにする特定の不純物が極端に少ないシリコン半導体単結晶に関する。

(従来の技術)

熱酸化処理工程は、集積回路素子、特にMOS型集積回路素子において、必須のプロセスであり、この熱酸化処理で発生する酸化誘起積層欠陥(以下OSFと記す)は当該回路素子の電気特性にとって極めて重要であるので、古くから問題になっていた。

OSFは、一般には酸化雰囲気で成長し、非酸化性雰囲気で収縮するといわれ、これまでその原因について種々検討が行われ、(a)ウェーハの加工プロセスで導入された機械歪、(b)熱プロセスで生じた点欠陥の凝集、(c)イオン打ち込みによる損傷、(d)Naによる表面汚染、(e)スワール欠陥及び酸素析出起因のバルク欠陥などがあげられてきた。

上記原因のなかで(c)スワール欠陥及び酸素析出起因のバルク欠陥と関連して、シリコンウェーハの集積回路素子製造工程の初期において行われる各種のIC処理技術は、シリコンウェーハの表面の活性領域層を酸素起因の微少欠陥から完全にフリーとなるのでOSFの発生防止には有効である

。また、酸素起因のバルク欠陥の発生をチョクラルスキー法による単結晶引上過程で、その引上中の単結晶の熱履歴を適当に制限することによって抑制する技術が、例えば特開昭55-56098号に明らかにされている。この技術の主要な点は、シリコン単結晶棒が成長途中で、900～500℃の温度領域を4時間以下とし、その冷却速度を100℃/時以上とするものである。

同様に(c)のスワール欠陥及び酸素析出起因のバルク欠陥に関連して、その原因の一つとして考えられる金属不純物に注目することができるが、従来シリコン単結晶中の金属不純物については各種の分析が試みられているが、いずれも具体的に個々の金属不純物とOSFの発生レベルとの関係を解明したものはなかった。シリコン半導体単結晶中の金属不純物の分析に関する報文としては以下に述べるもの等がある。

①P.P.Schmitt et al., J. Electrochem. Soc.,: SOLID-STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY, 1981, p.632.

②中島・小原「半導体の化学分析」応用物理、第43巻第5号(1974)438頁。

③中島・坂東・中山「半導体用高純度シリコン中不純物の放射化分析」分析機器、Vol.6, No.9, 1968, 572頁。

④白井「シリコン単結晶の引上げ技術」材料技術、Vol.2, No.1, 1984, 41頁。

例えば、放射化分析によれば、Au等の一部金属については、pp1aレベルの析出限界を有するが、多くの金属についてはそのような精度は期待できない。

従って、今日に至るまで、OSFを効果的にそして実質的にゼロにする手段は発明されていない。例えば、半導体集積回路素子、特にMOSに用いられるn型、結晶方位(100)であるシリコン半導体単結晶鏡面基板の主面におけるOSFを100ヶ/cd以下、さらに10ヶ/cd以下に抑制する手段は知られていなかった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、シリコン半導体単結晶基板のOSF

- 3 -

が実質的にゼロであるシリコン半導体単結晶を提供することを課題とし、特にOSFの発生密度としてn型、(100)方位の半導体集積回路素子基板において、100ヶ/cd以下であり、更に10ヶ/cd以下であるシリコン半導体単結晶を提供することを課題とする。

(課題を解決するための手段)

上記課題を解決するために、本発明においては、シリコン単結晶中の不純物濃度がCu, Fe, Ni並びにCrについていずれもそれぞれ0.1pp1a以下であり、且つ総量が0.4pp1a以下であるシリコン半導体単結晶を用いることによって、n型、主面結晶方位(100)の鏡面基板上のOSFの発生密度を100ヶ/cd以下に抑制するものである。

さらに、本発明においては、シリコン半導体単結晶中の不純物濃度がCu, Fe, Ni, Cr, Ti及びMnについていずれもそれぞれ0.1pp1a以下であり、且つ総量が0.6pp1a以下であるシリコン半導体単結晶を用いることによって、n

型、主面結晶方位(100)の鏡面基板上のOSFの発生密度を10ヶ/cd以下に抑制するものである。

上記した金属不純物中、Ti及びMnについては、相当量含有されていたとしても、上記OSFの密度が100ヶ/cd以下を要求する場合は、問題とならない。

(作用)

本発明者は、既に従来法に比較して格段に精度の高いチョクラルスキー法引上シリコン半導体単結晶中の金属不純物の分析方法を開発し、既に提案した(特願平1-82840号)。この分析法は、多結晶シリコンを石英ルツボに入れて加熱溶融し、種結晶を溶融体液面に僅かに浸けて引上げ、その溶融物を単結晶として育成せしめる引上げ(CZ)法において、その単結晶のシリコンの同化率を95%以上とし、石英ルツボ内の残滓について分析を行うことによって、後述するように不純物の種類、即ちCu, Fe, Ni, Cr, Ti及びMnについて、その検出限界を0.01pp1a

- 4 -

- 5 -

- 6 -

とすることができる。本発明者は、かかる高精度の分析方法を用いて引上げ単結晶中のそれぞれの不純物の含有量と、OSFの発生密度を種々検討した結果、本発明に到達したものである。

引上シリコン単結晶中の金属不純物とOSFの発生については、従来断片的には報告されている。引上法シリコン単結晶中の格子欠陥の核発生は、溶存酸素が関与していることは勿論であるが、溶存酸素が過飽和状態にあるために微少欠陥が発生するのみではなくて、例えば炭素が含有されている場合に微少欠陥の発生が多いために、炭素が微少欠陥の核形成に主要な役目を果たしていることが明らかにされている。これと同じような理由で、金属不純物が核形成の原因になっていることは容易に想像される。

本発明者は、後に実施例でその実験結果の一部を示すが、上述した金属不純物がそれぞれ上方限界値を持つ具体量でも上限値を有し、且つ不純物の選択によりOSFの発生レベルにおいてもその発生密度を100ヶ/cm²以下、10ヶ/cm²以下の

2水準を選択し、対象とする半導体集積回路の電気的な性能に応じて、シリコン単結晶の含有する含有不純物のレベルに選択することが出来ることがわかった。

〔実施例〕

以下に、本発明の実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

実験例 1

直径45cmの石英ルツボ中にシリコン多結晶塊を60kg充填しリンをドーブし、多結晶を加熱溶解して、直径155cmで引上方位(100)のn型シリコン単結晶棒を引き上げた。

また、単結晶中の不純物濃度の定量化は残湯分析法により行った。具体的には、シリコン単結晶を引き上げた後、残湯シリコンメルト重量を約100g程度とする為に、残湯引上げを行い、約100gになった残湯シリコンメルトを冷却し固化させた。この残湯シリコンを粉碎し表面を洗浄した後、溶解した。溶解したものについてICPにより、不純物濃度を測定した。このとき、単結晶

- 7 -

シリコン中の不純物濃度の換算は以下の式(a)を用いて行った。

$$C = C_0 \cdot k \cdot (1 - X)^{k-1} \dots\dots\dots(a)$$

(式(a)において、Cは単結晶シリコン中の不純物濃度、C₀は初期チャージ量の不純物濃度、kは偏析係数、Xは固化率である。)

kは報告されている数値(W.Zulenhner et al. Crystal 8, Silicon Chemical Etching, p.28)を用いた。一般に重金属不純物のkは10⁻⁴程度と極めて小さいので残湯中にはほぼ全量近く残り結晶中に取り込まれる量は極めて微量である。従って、C₀は残湯中の不純物濃度にほぼ等しく、残湯を分析することにより初期不純物濃度を推算できる。初期段階では、固化率Xはほぼ0であるから、結局C = C₀・kで算出でき、これがそのまま単結晶中の不純物濃度として用いることができる。具体的に言えば、

単結晶中の不純物濃度 =

$$[(\text{残湯中の不純物濃度} \times \text{残湯シリコン重量 (100 g)}) / \text{シリコン多結晶重量 (60 kg)}] \times k$$

- 9 -

- 8 -

となる。

残湯中の不純物濃度の測定結果及び定量下限値を第1表に示した。第1表から、残湯中に含まれる主要不純物はCu、Fe、Ni、Cr、Ti、Mnであることがわかった。また、第2表には、上記主要不純物の単結晶シリコン中の定量下限値を示した。

(以下余白)

- 10 -

第 1 表 - 1

元素	濃度 ppma	定量 下限 ppma	元素	濃度 ppma	定量 下限 ppma
Hf	<0.02	0.02	Mg	<0.01	0.01
Ta	<0.1	0.1	Al	2.0	0.01
W	<0.1	0.1	Cu	<0.1	0.1
Re	<0.1	0.1	Sc	<0.01	0.01
Os	<0.1	0.1	Ti	0.6	0.03
Ir	<0.07	0.07	V	<0.1	0.1
Pt	<0.03	0.03	Cr	4	0.002
Au	<0.03	0.03	Mn	1.5	0.001
Hs	<0.2	0.2	Fe	9	0.007
Tl	<0.3	0.3	Co	<0.01	0.01
Pb	<0.4	0.4	Ni	3.6	0.02
Bi	<0.3	0.3	Cu	0.5	0.03
Be	<0.03	0.03	Zn	<0.01	0.01

- 1 1 -

第 1 表 - 2

元素	濃度 ppma	定量 下限 ppma	元素	濃度 ppma	定量 下限 ppma
Ga	<0.03	0.03	Cd	<0.02	0.02
Ge	0.4		In	<0.08	0.08
As	<0.05	0.05	Sn	<0.4	0.4
Se	<0.5	0.5	Sb	<0.1	0.1
Sr	<0.01	0.01	Te	<0.3	0.3
Y	0.003	0.003	Ba	<0.01	0.01
Zr	<0.01	0.01	La	<0.01	0.01
Nb	<0.1	0.1	Ce	<0.1	0.1
Mo	<0.02	0.02	Pr	<0.1	0.1
Ru	<0.03	0.03	Nd	<0.03	0.03
Rh	<0.05	0.05	Sm	<0.05	0.05
Pd	<0.07	0.07	Eu	<0.01	0.01
Ag	<0.01	0.01	Gd	<0.03	0.03

- 1 2 -

第 1 表 - 3

元素	濃度 ppma	定量 下限 ppma	元素	濃度 ppma	定量 下限 ppma
Tb	<0.07	0.07	Tm	<0.05	0.05
Dy	<0.02	0.02	Yb	<0.02	0.02
Ho	<0.02	0.02	Lu	<0.01	0.01
Er	<0.02	0.02			

(以下余白)

- 1 3 -

第 2 表

元素	定量下限 (ppt)
Ti	0.00005
Cr	0.00001
Mn	0.00002
Fe	0.00001
Ni	0.0001
Cu	0.02

実施例 1 ~ 4

単結晶シリコン中の主要不純物濃度を第 3 表に示したように調製したシリコン単結晶を引き上げた後、全長 110 cm のこの単結晶を 10 cm おきにスライスして 0.75 mm 厚さのウェーハを切り出し鏡面研磨し、1150℃の酸化炉内でスチーム蒸気を通して炉内で酸化し室温まで冷却し、弗酸で表面の熱酸化膜を除去し選択(セコ)エッチング液中に 2 分間浸して選択エッチングを行い、光

- 1 4 -

学顕微鏡で表面のOSF密度を調べた。

第3表から明らかなごとく、Cu、Fe、Ni、Crの4元素を所定量に制限することによってOSFの発生が抑制されることが確認できた。Ti及びMnはその量が多くてもあまりOSFの発生に影響しないこともあわせて確認できた。

(以下余白)

第3表

単結晶シリコン中の 主要不純物濃度 (ppm)	実施例No			
	1	2	3	4
Cu	0.1	0.05	0.05	0.05
Fe	0.05	0.12	0.05	0.05
Ni	0.05	0.05	0.06	0.05
Cr	0.05	0.05	0.05	0.1
Ti	0.3	0.3	0.3	0.3
Mn	0.2	0.2	0.2	0.2
OSF密度 (ヶ/cd)	80	50	75	50

比較例1～4

単結晶シリコン中の主要不純物濃度を第4表に示したように調製したシリコン単結晶を引き上げた後、実施例1～4と同様の手順により、不純物

- 15 -

濃度とOSFの発生との関係について調べた。

第4表

単結晶シリコン中の 主要不純物濃度 (ppm)	比較例No			
	1	2	3	4
Cu	0.2	0.05	0.05	0.05
Fe	0.05	0.2	0.05	0.05
Ni	0.05	0.05	0.1	0.05
Cr	0.05	0.05	0.05	0.2
Ti	0.3	0.3	0.3	0.3
Mn	0.2	0.2	0.2	0.2
OSF密度 (ヶ/cd)	400	300	300	250

第4表から明らかなごとく、Cu、Fe、Ni、Crの4元素のいずれかを所定量以上とするとOSFの発生が増大することが確認できた。

- 17 -

Ti及びMnはその量が多くてもあまりOSFの発生に影響しないこともあわせて確認できた。

実施例5及び6

単結晶シリコン中の主要不純物濃度を第5表に示したように調製したシリコン単結晶を引き上げた後、実施例1～4と同様の手順により、不純物濃度、特にTi及びMnの濃度とOSFの発生との関係について調べた。

(以下余白)

- 18 -

第5表

単結晶シリコン中の 主要不純物濃度 (ppt)	実施例№	
	5	6
Cu	0.05	0.05
Fe	0.05	0.05
Ni	0.05	0.05
Cr	0.05	0.05
Ti	0.14	0.05
Mn	0.1	0.05
OSF密度 (ヶ/cm ²)	20	0

第5表から明らかなごとく、Cu、Fe、Ni、Crの4元素を所定量以下としておきTi及びMnも所定量以下としておくとOSFの発生が抑制されることが確認できた。特に、実施例6に示

されるごとく、Ti及びMnを0.05 pptに抑え、かつ残りの元素も0.05 pptに抑えておくと、OSFの発生がなくなることがわかった。

〔発明の効果〕

以上述べたごとく、本発明によれば、シリコン半導体単結晶の金属不純物の含有量を所定範囲に設定することによって、OSFの発生を最小限に抑制することができ、従って、本発明のシリコン半導体単結晶を用いて作成されたデバイスの特性は極めて良好となるものである。

特許出願人 信越半導体株式会社

代理人弁理士 石原 昭



- 19 -

- 20 -

手続補正書

平成 2 年 8 月 28 日

特許庁長官 植松 敏 殿



1. 事件の表示 特願平1-216569号

2. 発明の名称 シリコン半導体単結晶

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 信越半導体株式会社

4. 代理人

住所 〒108東京都港区高輪1丁目4番26号

日興ビル203号室(449)5031

氏名 (8023) 弁理士 石原 昭



5. 補正命令の日付 自発

6. 補正の対象 明細書(発明の詳細な説明)

7. 補正の内容

(1) 明細書、第11頁の第1表-1及び第12頁の第1表-2を別紙の通り補正する。

第1表-1

元素	濃度 ppma	定量 下限 ppma	元素	濃度 ppma	定量 下限 ppma
Hf	<0.02	0.02	Mg	<0.01	0.01
Ta	<0.1	0.1	Al	2.0	0.01
W	<0.1	0.1	Ca	<0.1	0.1
Re	<0.1	0.1	Sc	<0.01	0.01
Os	<0.1	0.1	Ti	0.6	0.03
Ir	<0.07	0.07	V	<0.1	0.1
Pt	<0.03	0.03	Cr	4	0.002
Au	<0.03	0.03	Mn	1.5	0.001
Hs	<0.2	0.2	Fe	9	0.007
Tl	<0.3	0.3	Co	<0.01	0.01
Pb	<0.4	0.4	Ni	3.6	0.02
Bi	<0.3	0.3	Cu	0.5	0.03
Be	<0.03	0.03	Zn	<0.01	0.01

方式
審査

- 11 -

第 1 表 - 2

元素	濃度 ppm	定量 下限 ppm	元素	濃度 ppm	定量 下限 ppm
C a	<0.03	0.03	C d	<0.02	0.02
G e	0.4		I n	<0.08	0.08
A s	<0.05	0.05	S n	<0.4	0.4
S e	<0.5	0.5	S b	<0.1	0.1
S r	<0.01	0.01	T e	<0.3	0.3
Y	<0.003	0.003	B a	<0.01	0.01
Z r	<0.01	0.01	L a	<0.01	0.01
N b	<0.1	0.1	C e	<0.1	0.1
M o	<0.02	0.02	P r	<0.1	0.1
R u	<0.03	0.03	N d	<0.03	0.03
R h	<0.05	0.05	S m	<0.05	0.05
P d	<0.07	0.07	E u	<0.01	0.01
A g	<0.01	0.01	C d	<0.03	0.03